IMPORTANT

Les manipulations I et II proposées ont pour but de vous faire observer quelques structures cristallines par une approche à grande échelle utilisant des modèles moléculaires éclatés et compacts. Les atomes ou les ions constituant le cristal seront représentés par des boules sphériques, les projections de mailles des différentes structures étudiées vous seront fournies.

Les différents types d'empilement compacts et les mailles élémentaires qui en dérivent seront construits. Les sites cristallographiques seront observés et les paramètres de mailles calculés sur la base de la géométrie cristalline.

La manipulation III vous permet d'apprendre à identifier et dénombrer les éléments de symétrie d'orientation dans les cristaux en les visualisant par les modèles qui vous seront fournis.

Pour comprendre les TP et bien répondre aux différentes questions, il est indispensable de les préparer avant les séances: bien lire et assimiler le cours et les différents rappels donnés dans les manipulations I, II et III.

Le contrôle se fera en continu au cours des séances de TP et sera sous forme de questions orales et écrites. Les étudiants sérieux qui préparent leurs TP et travaillent au cours des séances pratiques peuvent bénéficier d'un bonus qui sera pris en compte dans la note globale de contrôle.

MANIPULATION I

CONSTRUCTION ET ETUDE DE QUELQUES STRUCTURES COMPACTES

BUT

Le but de ce TP est de faire une approche à grande échelle de quelques structures cristallines à l'aide de modèles moléculaires éclaté et compacts. Les atomes constituant le cristal seront représentés par des boules sphériques.

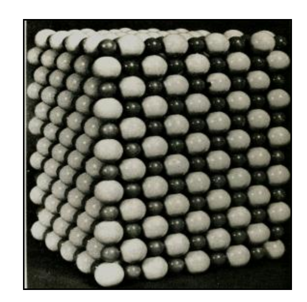
Les différents types d'empilements compacts et les mailles élémentaires qui en dérivent seront construits. Les sites cristallographiques seront observés et les paramètres de mailles calculés sur la base de la géométrie cristalline.

A- RAPPELS

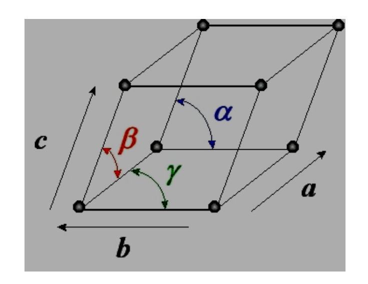
A-I- Définitions

* Le réseau cristallin

Un réseau cristallin est constitué par un arrangement triplement périodique de particules (ions, atomes, molécules) dans trois directions de l'espace. Par exemple:



Réseau tridimensionnel: cristal de NaCl



Maille cristalline

* Les nœuds d'un réseau

Les points du réseau où se trouvent les particules sont appelés nœuds du réseau.

* La maille cristalline

On appelle maille la structure géométrique la plus simple qui par translation dans les trois directions de l'espace, permet de générer le réseau cristallin dans son ensemble.

La maille est un parallélépipède, définie par les trois longueurs a, b, c et par les trois angles α , β, γ. Les trois vecteurs de base a, b et c constituent les paramètres de la maille.

Une maille est dite simple si elle ne contient qu'un seul nœud. Une maille est dite multiple si elle contient plusieurs nœuds.

* Les coordonnées réduites

Le réseau cristallin étant périodique dans les trois directions de l'espace, les positions des atomes dans la maille sont représentées par les coordonnées (x,y,z) telles que: $0 \leq x < 1$; $0 \leq y < 1$; $0 \leq z < 1$. Ces coordonnées sont dites réduites. Les coordonnées des autres atomes de la maille pour lesquels x=1; y=1 et/ou z=1 se déduisent des premières par les translations du réseau.

* Le motif

Le motif est l'entité chimique de base constituant le cristal: c'est l'atome, la molécule ou les ions occupant les nœuds du réseau cristallin.

* La coordinence

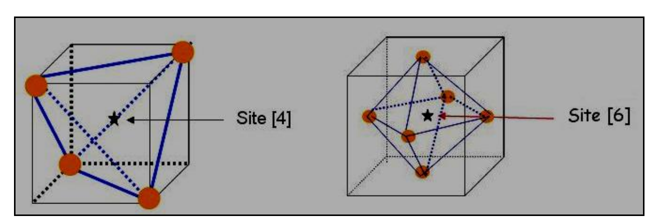
La coordinence ou nombre de coordination d'une particule donnée représente le nombre de particules les plus proches environnant cette particule.

* La multiplicité

La multiplicité représente le nombre de motifs appartenant à la maille cristalline.

* Les sites cristallographiques

Les sites cristallographiques correspondent à des vides interstitiels entre les atomes. Les plus fréquents sont les sites tétraédriques délimités par 4 atomes et les sites octaédriques délimités par 6 atomes:



Site tétraédrique **Site octaédrique**

* Les systèmes cristallins

La description d'un cristal se fait en utilisant un système de trois axes de coordonnées caractérisé par la longueur a, b, c des vecteurs directeurs des axes et par les angles α, β, γ que font ces axes entre eux. Ces axes décrivent les arêtes de la maille. Selon la géométrie de la maille il existe sept systèmes cristallins de base :

- le système cubique (a=b=c et α=β= γ=90°)
- le système quadratique ou tétragonal
- le système orthorhombique
- le système monoclinique
- le système triclinique
- le système hexagonal (a=b≠c et α=β= 90° γ=120°)
- le système rhomboédrique

* La Compacité

La compacité représente le rapport du volume occupé par les z particules appartenant à la maille au volume total de la maille. Si on assimile les particules à des sphérique de rayon R, la compacité C peut être calculée par la relation:

$$C = \frac{Volume\ occupé}{Volume\ Total\ de\ la\ maille} = z\frac{\frac{4}{3}\pi R^3}{a^3}$$

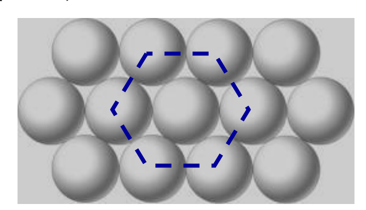
A-II- Les empilements compacts

Dans les métaux la liaison est de type métallique, elle se caractérise par la mise en commun des électrons de valence qui sont délocalisés sur tout le réseau cristallin. Les métaux sont constitués d'un réseau d'ions positifs assimilés à des sphères tangentes occupant des positions déterminées et baignant dans le nuage électronique de leurs électrons de valence. L'ensemble reste constamment neutre.

Dans les cristaux métalliques, les atomes s'arrangent selon le maximum de compacité.

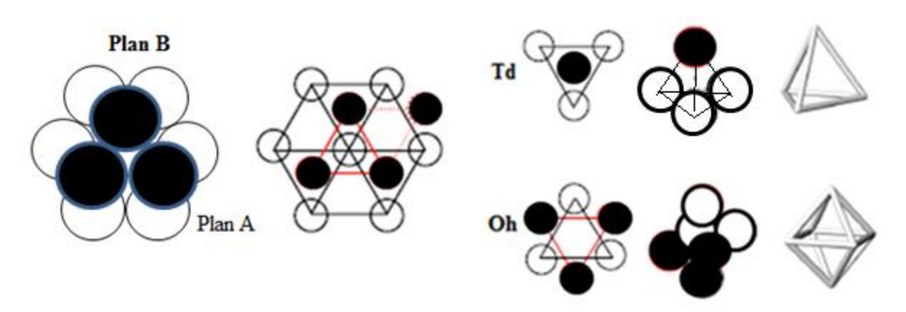
Les assemblages compacts sont de deux types qui ne diffèrent que par le mode de superposition des plans de sphères tangentes.

Plaçons des sphères sur un plan de façon qu'elles occupent la plus petite surface. Chaque sphère étant tangente à six sphères voisines dont les centres sont les sommets d'un hexagone régulier de côté 2r (r= rayon de la sphère):



Assemblage compact de sphères identiques

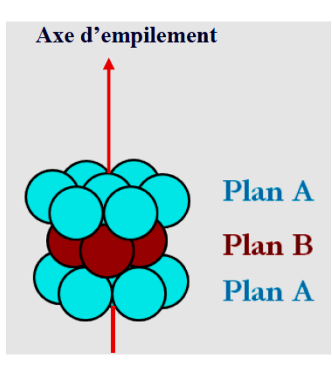
Elles laissent entre elles six cavités. Si l'on superpose à la première couche A une deuxième couche B de sphères identiques, chaque sphère du plan supérieur B repose sur trois sphères du plan inférieur A, de façon à obtenir le système le plus compact possible. Ces quatre sphères forment les sommets d'un tétraèdre régulier de côté 2r et délimitent une lacune ou site tétraédrique. De même, trois sphères formant un triangle équilatéral du plan A avec trois sphères du plan B délimite un site octaédrique.



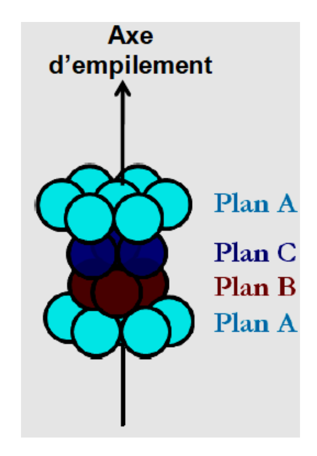
Formation des sites tétraédrique (Td) et octaédrique (Oh)

Plaçons maintenant une 3ème couche de sphères tangentes. Nous avons deux possibilités:

i) Les sphères de la nouvelle couche C occupent des positions qui se projettent sur les sphères de la couche A. Le plan C a la même composition que A ce qui correspond à l'alternance des plans A-B-A-B... qui donne la structure hexagonale compacte (HC).



Empilement HC(i)



Empilement CFC (ii)

ii) La deuxième façon d'ajouter un troisième plan consiste à mettre les atomes dans des positions telles que les centres des sphères de la couche C se placent dans les creux de la couche B et se projettent verticalement sur les creux de la couche A. Les couches se succèdent selon la séquence A-B-C-A-B-C… qui donne la structure cubique à faces centrées (CFC).

L'existence d'interstices vides dans les cristaux métalliques (sites [4] et sites [6]) permet d'envisager l'insertion d'atomes plus petits, on obtient ainsi des composés d'insertion comme les alliages métalliques. L'adjonction d'un ou plusieurs autres éléments chimiques permet d'améliorer les propriétés mécaniques du métal en le rendant plus dur et plus résistant au choc, à l'usure, à la chaleur…

B- MANIPULATION: CONSTRUCTION ET ETUDE DE QUELQUES STRUCTURES CRISTALLINES DERIVANT D'UN EMPILEMENT DE TYPE COMPACT.

B-I- Structures dérivant d'un empilement cubique à faces centrées

a- Construire une maille du réseau CFC, en utilisant les boules et la projection qui vous seront remises. Représenter la maille en perspective.

b- Retrouver, dans la maille CFC, la succession des couches compactes A–B–C et donner la direction par rapport à laquelle ces couches s'ordonnent.

c- Déterminer la coordinence d'un atome.

d- Tracer la projection de la maille sur le plan xoy et en déduire les coordonnées réduites des atomes.

e- Etablir la relation entre le rayon atomique R et le paramètre de maille a.

f- Observer la position des sites tétraédriques et octaédriques. Donner leurs coordonnées réduites.

g- **Application**: Dans l'alliage de formule $Al_xNi_yTi_z$ les atomes du titane forment le réseau cubique à faces centrées, les atomes d'aluminium occupent tous les sites octaédriques et les atomes de nickel occupent tous les sites tétraédriques.

Représenter la maille en perspective et déterminer la formule de l'alliage.

B-II- Structures dérivant d'un empilement hexagonal compact

a- Construire une maille hexagonale compacte. Représenter la maille hexagonale triple et la maille hexagonale élémentaire.

b- Retrouver dans la maille hexagonale triple la succession des couches compactes A–B–A–B et donner la direction selon laquelle s'ordonnent ces couches.

c- Déterminer la coordinence d'un atome et le nombre de motif par maille.

d- Observer la position des sites tétraédriques et octaédriques. Donner leurs coordonnées réduites

e- Tracer la projection de la maille élémentaire sur le plan xoy.

f- Donner les coordonnées réduites des atomes.

g- Etablir l'expression de la compacité en fonction du rayon atomique R et les paramètres de maille.

h- **Application**: Le zinc cristallise dans une structure hexagonale compacte. Quelle est la valeur du paramètre a sachant que le rayon atomique du zinc est de 1.37 Å ?

MANIPULATION II

CONSTRUCTION ET ETUDE DE QUELQUES STRUCTURES IONIQUES TYPES AB

BUT

Il s'agit de construire, étudier quelques structures ioniques et calculer certains paramètres importants sur la base de la géométrie cristalline. On utilisera pour cela des modèles moléculaires (boules, tiges…).

IMPORTANT: pour pouvoir répondre aux différentes questions, il est indispensable de lire le cours et les rappels donnés dans la manipulation I avant la séance de TP.

A- RAPPELS

* Cristal ionique

Un cristal ionique est un cristal dont les liaisons entre atomes sont de nature essentiellement ionique. Les cristaux ioniques sont toujours constitués de 2 sous réseaux: un réseau anionique formé par les anions et un réseau cationique formés par les cations.

* Liaison ionique

La liaison ionique résulte de l'attraction électrostatique entres ions de signes opposés. En général, elle s'établit entre atomes métalliques donneurs d'électrons des familles Ia, IIa et IIIa et les atomes non métalliques accepteurs d'électrons des familles VIa et VIIa.

B- MANIPULATION: CONSTRUCTION ET ETUDE DE QUELQUES STRUCTURES IONIQUES DE TYPE AB

Dans les cristaux ioniques de formules AB, on considère les ions comme des sphères rigides portant la même charge mais de signes opposés. Les ions les plus gros souvent les anions de rayons (**R^-**) forment le réseau d'accueil et les cations de rayons (**R^+**) occupent les sites délimités par les anions.

B-I- Structure du chlorure de sodium NaCl (a= 5.56Å)

a- Construire la structure NaCl en plaçant les anions Cl^- selon une maille CFC et les cations Na^+ dans tous les sites octaédriques. Représenter la maille en perspective origine sur Cl^-.

b- Donner la coordinence de chaque ion.

c- Etablir la relation entre le paramètre de maille a et les rayons R^+ et R^-.

d- Quel est le nombre de groupements formulaires NaCl contenus dans la maille ? Calculer la masse volumique du cristal NaCl.

e- Quel type de réseau forment entre eux les cations Na^+.

f- Tracer la projection sur le plan xoy de la maille en prenant l'origine sur un cation Na^+.

Données : Masses molaires en g/mol: Na (M = 23.3), Cl (M = 35.5).
Nombre d'Avogadro= $6.02\ 10^{23}$

B-II- Structure de la blende ZnS (a= 5.409Å)

a- Construire la structure ZnS en plaçant les anions S^{2-} selon une maille CFC et les cations Zn^{2+} dans la moitié des sites tétraédriques en quinconce. Représenter la maille en perspective.

b- Donner le nombre de coordination des cations et des anions.

c- Quel type de réseau forment entre eux les ions Zn^{2+}.

d- Déterminer le nombre de groupements formulaires par maille.

e- Etablir la relation entre le paramètre de maille a et les rayons R^+ et R^-.

f- Calculer la densité du cristal ZnS.

Données: Masses molaires en g/mol: Zn (M= 65.37); S (M= 32.06).

B-III- Structure type nickeline NiAs

NiAs cristallise avec une maille hexagonale. Les anions As^{2-} forment un réseau HC dont tous les sites octaédriques sont occupés par les cations Ni^{2+}.

a- Réaliser cette structure, en utilisant les boules et la projection qui vous seront remises. Représenter la maille élémentaire en perspective.

b- Donner les coordonnées réduites des ions As^{2-} et Ni^{2+}.

c- Trouver la multiplicité de la maille élémentaire.

d- Tracer la projection de la maille sur plan xoy en prenant l'origine sur le cation.

B-IV- Structure type ZnS wurtzite

ZnS wurtzite cristallise avec une maille hexagonale. Les anions S^{2-} forment un réseau HC et les cations Zn^{2+} occupent la moitié des sites tétraédriques.

a- Construire une maille élémentaire de cette structure avec le modèle qui vous sera remis. Représenter la maille élémentaire en perspective: représenter les différents plans anioniques et cationiques.

b- Donner les coordonnées réduites des ions S^{2-} et Zn^{2+}.

C- MANIPULATION: CONSTRUCTION ET ETUDE DE QUELQUES STRUCTURES IONIQUES DE TYPE AB_2

C-I- Structure fluorine CaF_2

La structure fluorine peut être obtenue par le remplissage dans le réseau CFC formé par les cations Ca^{2+}, de tous les sites tétraédriques par les anions F^-.

a- Construire une maille élémentaire de cette structure en utilisant la projection qui vous sera remise. Représenter la maille en perspective.

b- Donner les coordonnées réduites des ions.

c- Trouver le nombre de groupements formulaires par la maille.

d- Déterminer la coordinence des ions Ca^{2+} et F^-.

e- Observer les assemblages et trouver quelles sont les ions qui sont en contact. En déduire l'expression de la distance interatomique en fonction du paramètre a de la maille et des rayons R^+ et R^- des ions.

f- Tracer la projection de la maille sur plan xoy en prenant l'origine sur l'anion.

g- Calculer le taux de compacité de CaF_2.

Données: Rayons ioniques: $R(Ca^{2+})$ = 1.12Å; $R(F^-)$ = 1.31Å
Paramètre de maille a = 5.463 Å

C-II- Structure type rutile TiO_2

La structure rutile cristallise avec une maille quadratique (a = 4.59Å et c = 2.96 Å) dont les coordonnées réduites des ions sont:

Ti^{4+}: (0,0, 0); (½, ½,½)
O^{2-} : ±(u, u, 0) ; ±(½-u, u+½, ½) avec u = 0.30

a- Réaliser cette structure en utilisant la projection qui vous sera remise et représenter la maille en perspective.

b- Déterminer le nombre de groupements formulaires par maille.

c- Observer et déterminer la coordinence des ions.

MANIPULATION III

ELEMENTS DE SYMETRIE
DANS QUELQUES POLYEDRES OU MAILLES CRISTALINES

BUT

L'identification des éléments de symétrie dans les cristaux simplifie la description structurale et permet de discuter les caractéristiques d'anisotropie des propriétés physiques dans un matériau. Le but de cette manipulation est d'apprendre à identifier et dénombrer les éléments de symétrie cristallographique.

A- RAPPELS

Une symétrie est la propriété d'invariance d'un objet ou figure F suite à une transformation par une opération de symétrie. La nouvelle figure F' obtenue peut être équivalente ou identique à F.

Un élément de symétrie est une entité géométrique qui sert à définir l'opération de symétrie. C'est un point, un axe ou un plan (ou miroir) par rapport auquel s'effectue l'opération de symétrie.

Un polyèdre ne peut posséder que des axes de symétrie, des plans miroirs et un centre de symétrie.

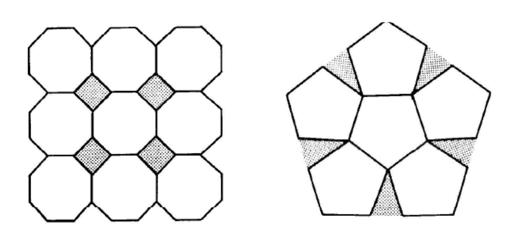
L'ensemble de tous les éléments de symétrie d'un polyèdre constituent un groupe ponctuel au sens mathématique du terme: tous les éléments de ce groupe concourent en un même point qui correspond au centre de gravité du polyèdre. Ce point est invariant par les opérations de symétrie du groupe mais n'est pas forcément un centre de symétrie. Il existe 32 groupes ponctuels cristallographiques.

Les éléments de symétrie dans les cristaux sont répartis en deux catégories: les éléments de symétrie d'orientation et les éléments de symétrie de position.

*** Symétrie d'orientation (ou symétrie ponctuelle)**

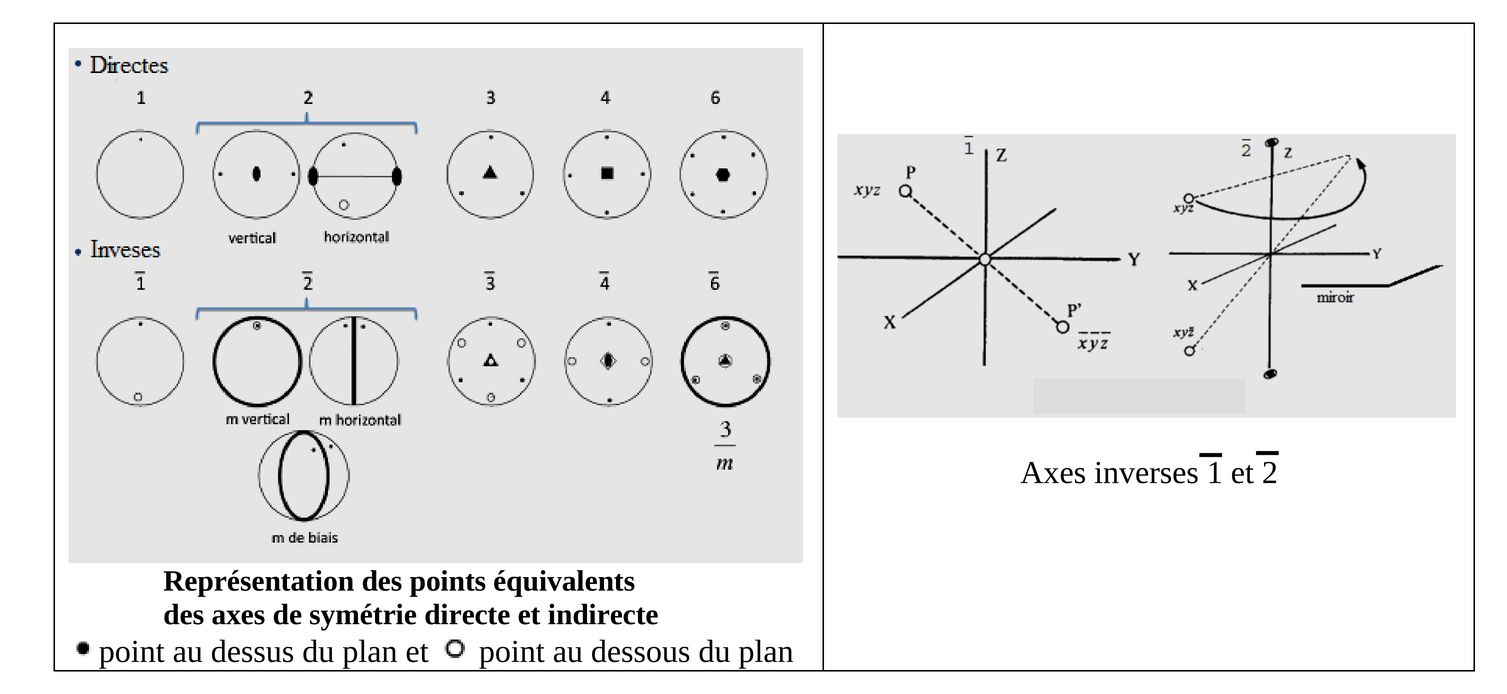
- **Axe de rotation ou axe direct noté A_n:** correspond à une rotation de $2\pi/n$ autour de cet axe. n est l'ordre de l'axe. L'existence d'un réseau périodique impose des restrictions sur l'ordre de rotation, qui est limité aux valeurs 1, 2, 3, 4 et 6. Ces restrictions ne s'appliquent pas aux figures finis ou objets non périodiques comme les molécules.

Le fait qu'il soit impossible de couvrir un plan en juxtaposant des pentagones réguliers ou des polygones réguliers ayant plus de 6 côtés, sans laisser de vide, confirme l'absence des axes de symétrie A_5 et A_n (n>6) dans les réseaux cristallins.



Juxtaposition de pentagones ou octogones réguliers

- **Axe inverse ou de roto-inversion, noté $\bar{A}_n$**, désigne une rotation de $2\pi/n$ autour de l'axe n suivie d'une inversion par rapport à un centre de symétrie situé sur cet axe.



Représentation des points équivalents des axes de symétrie directe et indirecte
● point au dessus du plan et ○ point au dessous du plan

Axes inverses $\bar{1}$ et $\bar{2}$

Remarque:

L'axe inverse $\bar{1}$ est équivalent à un centre de symétrie ou d'inversion (i).
L'axe inverse $\bar{2}$ est équivalent à une réflexion par rapport à un plan de symétrie ou miroir (m) perpendiculaire à l'axe 2.

***Symétrie de position (ou symétrie translatoire)**

La périodicité du réseau cristallin implique la présence à côté des éléments de symétrie d'orientation, d'autres éléments de symétrie qui font intervenir une translation de période t, associée ou non à une rotation, ces éléments dits de position sont: les axes hélicoïdaux et les plans de glissement.

- **Les axes hélicoïdaux notés n_p** impliquent une rotation de $2\pi/n$ autour de l'axe d'ordre n suivie d'une translation de $t = p\ H/n$ parallèlement à cet axe, avec $1 \leq p \leq n-1$ et H la période ou pas de l'hélice (H=c si l'axe hélicoïdal est porté par $\overrightarrow{Oz}$).

- **Les plans de glissement notés a, b, c, n, d** impliquent une réflexion par rapport à un plan miroir suivie d'une translation parallèlement à ce plan.

Tableau 1 : Symboles des opérateurs de symétrie de position

Axes Hélicoïdaux	Plans de glissements
2_1	a, b
3_1 3_2	c
4_1 4_2 4_3	n
6_1 6_5	d
	(⊥ au plan) (// au plan)

B- MANIPULATION: MISE EN EVIDENCE DES ELEMENTS DE SYMETRIE DE QUELQUES POLYEDRES ET MAILLES.

Partie à faire à l'avance

En utilisant du papier carton, construire les polyèdres suivantes:

- Un octaèdre,
- Un tétraèdre,
- Un cube,
- Un prisme à bases hexagonales.

Dans chaque cas observer et mettre en évidence les différents éléments de symétrie. Noter les éléments de symétrie trouvés.

Partie à faire dans la salle de TP sous le control de votre enseignant

En utilisant les modèles (projections, boules et tiges) qui vous seront fournis:

1- Construire les polyèdres ou mailles suivants:

- Maille cubique à faces centrées,
- Site octaédrique,
- Site Tétraédrique,
- Maille Hexagonale (mode P),
- Maille Hexagonale compacte triple.

2- Observer et retrouver les différents éléments de symétrie, faire contrôler par votre enseignant.

3- Sur votre copie dessiner les différents polyèdres et mailles en perspective et représenter les éléments de symétrie.

4- Donner les résultats sous forme de tableau tel que:

Polyèdres ou mailles	**Représentation en perspective**	**Eléments de symétrie**
Maille cubique à faces centrées		
Site octaédrique		
Site tétraédrique		
Maille Hexagonale (mode P)		
Maille Hexagonale compacte (maille triple)		